

SÉRIE A, n° 268
N° D'ORDRE : 292

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Anna WOHL

Licenciée ès sciences

1^{re} THÈSE. — Réactivité chimique et absorption dans l'ultraviolet d'amines
et d'amides aromatiques.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 4 juillet 1933, devant la Commission d'examen

Président : M. JEAN PERRIN.

Examineurs : { M. E. BLAISE.
M^{me} RAMART-LUCAS.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1933

SÉRIE A, n° 268
N° D'ORDRE : 292

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Anna WOHL

Licenciée ès sciences

1^{re} THÈSE. — Réactivité chimique et absorption dans l'ultraviolet d'amines
et d'amides aromatiques.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le, juillet 1933, devant la Commission d'examen

Président : M. JEAN PERRIN.

Examineurs : { M. E. BLAISE.
 { M^{me} RAMART-LUCAS.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Professeurs honoraire

H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
ÉMILE PICARD.
RÉMY PERRIER.
LÉON BRILLOUIN.
A. DEREIMS.

Professeurs ...

E. GOURSAT..... Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET..... Electrotechnique générale.
F. WALLERANT..... Minéralogie.
P. PAINLEVÉ..... Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND... Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN..... Chimie générale.
Emile BOREL..... Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARQUIS..... Aviation.
Jean PEIRIN..... Chimie physique.
H. ABRAHAM..... Physique.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
E. VESSIOT..... Théorie des fonctions et théorie des transformats
A. COTTON..... Physique.
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY..... Physique.
Charles PÉREZ..... Zoologie.
Léon BERTRAND... Géologie structurale et géologie appliquée.
P.-A. DANGEARD... Botanique.
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.
Paul MONTEL..... Mécanique rationnelle.
F. WINTREBERT... Anatomie et histologie comparées.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
O. DUBOSQ..... Biologie maritime.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
E. BLAISE..... Chimie organique.
G. JULIA..... Calcul différentiel et calcul intégral.
L. LUTAUD..... Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH..... Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT..... Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL..... Chimie minérale.
V. AUGER..... Chimie appliquée.
H. PÉNARD..... Mécanique expérimentale des fluides.
E. ESCLANGON..... Astronomie.
L. BLARINGHEM... Botanique.
C. MAUGUIN..... Minéralogie.
A. DENJOY..... Mathématiques générales.
A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).
A. GUILLERMOND... Botanique (P. C. N.).
H. BÉGHIN..... Mécanique physique et expérimentale.
De BROGLIE..... Théories physiques.
G. RIBAUD..... Hautes températures.



E. PÉCHARD..... Chimie (Enst P. C. N.).
A. GUILLET..... Physique.
M. GUICHARD..... Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY... Pétrographie.
G. BRUHAT..... Physique.
E. DARMOIS..... Physique.
A. DEBIERNE..... Radioactivité.
L. DUNOYER..... Optique appliquée.
M. JAVILLIER..... Chimie biologique.
L. JOLEAUD..... Paléontologie.
H. MOUTON..... Chimie physique.
F. PICARD..... Zoologie (Evol. des êtres organisés).
ROBERT-LÉVY..... Zoologie.
M. FRÉCHET..... Calcul des Probabil. et Physiques mathémat.
FOCH..... Méc. expér. des fluides.

PAUTHENIER..... Physique (P. C. N.).
M^{me} RAMART-LUCAS. Chimie organique.
CHRÉTIEN..... Optique appliquée.
FREUNDLER..... Chimie (P. C. N.).
P. JOB..... Chimie générale.
LABROUSTE..... Physique du Globe.
PRENANT..... Zoologie.
VILLEY..... Méc. physique et expérimentale.
BOHN..... Zoologie (P. C. N.).
COMBES..... Sciences nat. (P. C. N.).
GARNIER..... Mécanique rationnelle.
PÉRES..... Mécanique des fluides.
HACKSPILL..... Chimie (P. C. N.).
LAUGIER..... Physiologie générale.
TOUSSAINT..... Techn. Aéronautique.
M. CURIE..... Physique (P. C. N.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK.

A MON CHER MAÎTRE

MADAME RAMART-LUCAS

Professeur à la Sorbonne

*En témoignage de ma respectueuse
et profonde gratitude.*

A MES PARENTS

*Expression de ma très grande
affection.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

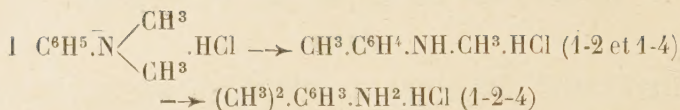
Réactivité chimique et absorption dans l'ultraviolet d'amines et d'amides aromatiques

INTRODUCTION

On sait depuis longtemps que certains dérivés de substitution des phénols (éthers-oxydes, éthers-sels, etc...), certains sels d'amines substituées à l'azote, sont susceptibles de subir des transpositions intramoléculaires quand on les soumet à une température suffisamment élevée. Les radicaux fixés sur l'oxygène phénolique ou sur l'atome d'azote permutent avec des atomes d'hydrogène du noyau aromatique en sorte qu'il se fait respectivement des phénols et des amines substitués sur le noyau (1).

C'est ainsi, par exemple, que si l'on chauffe le sel d'une amine (N. alcoylaniline secondaire, tertiaire ou d'ammonium quaternaire), on peut obtenir des anilines alcoylées sur le noyau. Cette réaction dans le cas du chlorhydrate de diméthylaniline peut être représentée par le schéma :

1. A.W. Hofmann, *Ber.*, 4, p. 732 ; 5, p. 704 et 720 (1872) ; 7, p. 526 (1874) ; 18, p. 1821 (1885) ; Noelting-Baumann, *Ber.*, 18, p. 1149 (1885) ; Noelting Forel, *Ber.*, 18, p. 2380 ; (1885) Limpach, *Ber.*, 21 p. 620 et 642 (1888) ; *Journ. of chem. Soc.*, 61, p. 420 (1892).



D'autre part, à la suite d'une série d'observations concernant la stabilité comparée d'isomères transformables l'un dans l'autre par la chaleur et leur absorption dans l'ultraviolet, Mme Ramart a été conduite à l'énoncé suivant : « Quand deux substances A et A' peuvent se transformer l'une dans l'autre par la chaleur, la vitesse de transformation sera plus grande dans le sens $A \rightarrow A'$, si pour une même valeur du coefficient d'absorption la fréquence correspondant à A' est plus faible que celle qui correspond à A ou, plus brièvement, si la branche ascendante de la courbe d'absorption de A' est située plus près du visible que celle qui correspond à A ».

Cette règle qui s'est trouvée vérifiée pour un grand nombre de transpositions intramoléculaires, a de plus permis d'en prévoir d'autres qui n'étaient pas connues.

A la demande de Mme Ramart, nous avons soumis cet énoncé au contrôle expérimental en ce qui regarde la transformation des sels d'aniline secondaires et tertiaires en toluidines et xylidines (schéma I).

En dehors de l'intérêt que présente la comparaison entre la stabilité des arylamines et la position de leurs bandes d'absorption, cette étude devait nous conduire à effectuer des recherches concernant les relations entre la structure des molécules, leur couleur et leur

réactivité chimique pour des séries de substances dont l'étude spectrale n'avait pas encore été faite ou pour lesquelles les déterminations de l'absorption n'avaient été que qualitatives.

L'étude des relations entre la stabilité comparée des anilines et la position de leurs bandes d'absorption exigeait la connaissance de l'absorption de la diméthylaniline, de ses produits de transformation et celle de leurs sels, puisque en réalité ces transformations se font en présence d'acide.

Nous avons donc effectué ces mesures pour une part en collaboration avec Mme Ramart (1) apportant ainsi une contribution à la connaissance de la couleur de quelques arylamines, de leurs sels et de certains de leurs dérivés.

L'étude qualitative de l'absorption des anilines, toluidines, xylidines primaires, secondaires et tertiaires, a été faite par divers auteurs (2), mais en ce qui regarde les mesures de coefficients d'absorption, elles n'avaient été effectuées à notre connaissance que pour l'aniline et la toluidine (3).

1. Mme Ramart et Mlle Wohl, *C. R.*, t. 196, p. 1804, 1933.

2. Ley et Urich, *Ber.*, 42, p. 2440 (1909); Beley et Trymorn, *Philos. magas.* (6), t. 31, p. 417, C 1916, p. 120; Ley, t. 18, *Ztschr. f. Wiss. photograph. photophysik u. photochimie*, t. 18, p. 177 (1919); Ley et Pfeiffer, *Ber.*, t. 54, p. 363 (1921); Lifschitz, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, t. 43, p. 403 (1924); Scheibe, *Ber.*, t. 59, p. 2617 (1926).

3. F. W. Klingstedt, *Acta acad. Aboensis Mathematica et Physica*, t. 3, p. 82 (1924). C. 1925, 1, p. 2286; Scheibe, *Ber.*, t. 59, p. 2617 (1926); Riegel et Buchwald, *Journ. Americ. Chem. Soc.*, t. 51, p. 484. C. 1929, 1, p. 1809.

Par suite des changements de couleur que ces substances subissent quand on les dissout dans différents solvants, ou bien suivant qu'elles sont sous forme de base ou de sel, leur étude spectrale est particulièrement intéressante.

Si l'on examine le spectre des bases telles que Ar.NH^2 , Ar.NH.R , Ar.N(R)^2 on constate que le noyau aromatique et le groupe fonctionnel exercent une forte influence mutuelle ; la position et l'intensité d'absorption des bandes de ces amines sont en effet très différentes de celles des carbures Ar.H .

Par contre la position de la bande d'absorption la plus proche du visible des chlorhydrates de ces mêmes bases, en milieu fortement acide, est tout à fait semblable à celle des carbures Ar.H . Il semble par suite que le noyau aromatique et la fonction amine (sous forme de sel) n'exercent plus la même influence mutuelle. Ley et Pfeiffer (1) avaient déjà constaté (mesures qualitatives) que, par la formation du sel, la modification de l'absorption provoquée par le groupe $\text{N(CH}^3)^2$ dans les diméthylaniline, toluidine, xylidine est éliminé ; Scheibe a observé le même phénomène avec l'aniline (2).

Les résultats de nos mesures confirment les quelques observations faites par ces savants, et mettent en évidence la généralité du phénomène, les spectres d'absorption de l'aniline, de la diméthylaniline, des ortho

1. Ley et Pfeiffer, *loc. cit.*

2. Scheibe, *loc. cit.*

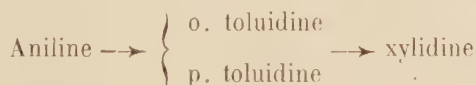
et para N-méthyltoluidines, de l' amino-1-diméthyl-2,4-benzène sont, en milieu chlorhydrique, tout à fait semblables à ceux des carbures dont dérivent ces bases. (Positions des bandes et intensité d'absorption).

En ce qui regarde les relations entre la stabilité des isomères et leur absorption, nous avons pu constater le fait suivant :

Si l'on compare la position de la bande la plus proche du visible de chacune de ces amines (sous forme de base) on observe (fig. V) que ces bandes se succèdent vers le visible dans l'ordre suivant : N-méthyl-o-toluidine $\rightarrow$ amino-1-diméthyl-2,4-benzène $\rightarrow$ diméthylaniline $\rightarrow$ N-méthyl-p-toluidine.

En sorte que si c'était sous forme de bases que les amines subissaient la transformation intramoléculaire la règle de Mme Ramart ne s'appliquerait pas.

Si l'on étudie l'absorption des chlorhydrates on constate que le déplacement vers le visible de la première bande d'absorption (fig. VI) se fait dans l'ordre suivant :



Dans la figure VI on trouvera les courbes des chlorhydrates de ces bases en solution chlorhydrique N/2 :

1) Diméthylaniline ; 2) N-méthyl-o-toluidine ; 3) N-méthyl-p-toluidine ; 4) amino-1-diméthyl-2,4-benzène. Ce qui est en accord avec la règle précédente. *Or, et il est tout à fait intéressant de le souligner, précisément ces transpositions sont seulement observées avec les sels.*

Pour effectuer les déterminations précédentes, il était nécessaire d'avoir à l'état très pur chacune de ces amines ; or ces substances fondent bas en sorte qu'on ne peut les purifier par cristallisation et la séparation des amines isomères ne peut se faire par distillation fractionnée.

Afin d'obtenir chacune des bases exemptes d'isomères, nous avons tout d'abord préparé les dérivés acétylés correspondants qui cristallisent bien, et qui par suite peuvent être aisément purifiés, et c'est à partir de ces amides que par saponification, nous avons préparé les amines.

Et ceci nous a conduit à faire une étude particulière des relations entre la constitution de ces anilides, leur couleur et leur réactivité chimique.

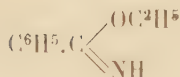
La structure que l'on doit attribuer aux amides d'après leur comportement physique et chimique, a été bien souvent discutée.

Des arguments chimiques avaient déjà conduit à penser que les amides non substituées et les amides monosubstituées se trouvent à l'état liquide sous les deux formes amide et imino-alcool.

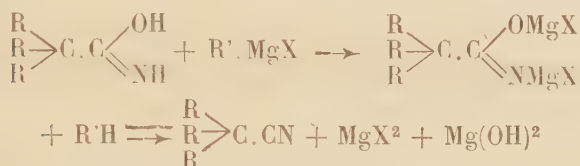


C'est ainsi que Taefel et Enoch (1) en traitant le sel d'argent de la benzamide par de l'iodure d'éthyle obtiennent l'iminoéthér

1. Taefel et Enoch, *Ber.*, 23, p. 104 (1890).



L'étude de l'action des dérivés organomagnésiens sur les amides trisubstituées (1) qui conduit à la formation de nitriles avait également depuis longtemps fait admettre que cette réaction s'effectue par l'intermédiaire de l'iminoalcool suivant le schéma :



Les amides soumises à l'action des magnésiens avaient été les suivantes : la diméthylcampholamide, la fencholamide, les diphénylbenzyl-, phényldiéthyl-, phénylméthyléthyl-, benzyldiméthyl-, diméthyléthyl- et triméthylacétamides.

L'action du bromure d'éthylmagnésium sur les sept premières de ces amides a conduit seulement à la formation des nitriles (il est à présumer qu'il s'est fait également un peu de cétone au cours de la réaction, mais en quantité si faible qu'il n'a pas été possible de l'identifier).

Avec les amides aliphatiques (diéthylméthyl- et triméthylacétamides) il s'est surtout formé de la cétone à côté d'un peu de nitrile.

Le bromure de phénylmagnésium a donné seule-

¹ 1. Mme Ramart, Mlle Laclôtre et M. Anagnostopoulos, *C. R.*, t. 185, p. 282 (1927).

ment du nitrile avec les cinq premières amides, avec la benzyldiéthylacétamide un mélange de nitrile et de cétone, enfin avec les deux dernières amides, il s'est surtout fait de la cétone.

Par contre, Von Auwers (1) se basant sur les mesures de cryoscopie, Titherley, Davidson (2), Walden (3), d'après des mesures de conductibilité, Schmidt (4) à la suite d'études réfractométriques, enfin Fawsitt (5) d'après des mesures de viscosité considèrent les amides comme répondant à la constitution $R.CONH^2$.

Récemment Hantzsch (6) en comparant l'absorption dans l'ultraviolet, d'une part de la trichloracétamide, de l'iminoéther correspondant et de la trichloracétamide disubstituée ; et d'autre part de la benzamide, de l'iminoéther correspondant et de la benzamide disubstituée (mesures qualitatives) constate que, pour ces deux séries, l'amide primaire et l'iminoéther correspondant ont sensiblement la même absorption alors que l'amide substituée a une couleur très différente. Il a été dès lors également conduit à attribuer aux amides primaires ainsi étudiées la structure d'un iminoalcool.

Signalons enfin que dans la série des amides $CH^3.(CH^2)^nCONH^2$ l'absorption varie de façon très

1. Von Auwers, *Ztd Phys. Chem.*, t. 12, p. 689 (1893), t. 15, p. 23 (1894), t. 23, p. 449 (1897), t. 30, p. 529 (1899).

2. Titherley et Davidson, *Soc.*, 79, p. 410 (1901).

3. Walden, *Ph. Chem.*, 4, p. 402 (1903).

4. Schmidt, *Ber.*, 36, p. 2462 (1903).

5. Fawsitt, *Zeit. Phys. Chem.*, 48, p. 585 (1905).

6. Hantzsch, *Ber.*, 64, p. 661 (1931).

notable suivant le solvant (1), ce qui peut être attribué à un déplacement de l'équilibre : amide $\rightleftharpoons$ iminoalcool.

L'étude de l'absorption des acétanilides et des alcoyl-acétanilides nous a permis de constater que les spectres des amides monosubstituées ont une absorption voisine (compte tenu de la nature du radical aromatique), et que de même, toutes les amides disubstituées ont une absorption analogue. Mais, en comparant le spectre des solutions de deux amides ayant un même radical aromatique, l'une monosubstituée, l'autre disubstituée, nous avons constaté une différence de couleur importante entre ces deux composés, (position et forme des bandes), ce qui correspond à la présence dans ces solutions des substances possédant des groupes fonctionnels différents.

Nous avons été ainsi conduit à admettre (2) que, en solution, l'amide monosubstituée existe sous au moins deux formes en équilibre : la forme amide vraie, et la forme minoalcool.



Il eût été intéressant de comparer comme l'a fait Hantzsch dans le cas de la benzamide l'absorption d'une amide monosubstituée, disubstituée et de l'étheroxyde de l'iminoalcool correspondant, mais le temps nous a manqué pour terminer cette étude et nous nous

1. Mme Ramart et Mme Grumez, *Bull. Soc. Chim.* Séance du 9 décembre 1932.

2. Mme Ramart et Mlle Wohl, *C. R.*, t. 196, p. 120 (1933).

sommes contentés de réaliser la synthèse et de mesurer l'absorption d'une phénylcétimine $C^6H^5.N = C(CH^3)^2$. Nous avons pu constater que cette dernière substance est beaucoup plus absorbante que l'acétanilide ce qui est en accord avec le fait que les amides disubstituées, qui ne peuvent prendre la forme d'un iminoalcool, sont plus transparentes que les amides monosubstituées.

Nous avons d'autre part étudié la réactivité chimique de ces amides en mesurant leur vitesse de saponification par KOH.

Il était en effet intéressant de comparer d'une part les changements de couleur de ces molécules et la variation d'activité du groupe fonctionnel suivant la place occupée par les groupes méthyles sur le noyau benzénique et d'autre part de comparer le comportement chimique et spectral des amides $CH^3.CONH.Ar$ et des amides disubstituées



En effet, en dehors de l'influence exercée par la nature du radical Ar sur la réactivité de la fonction amide, il y a lieu de considérer que les amides monosubstituées peuvent réagir soit sous une forme amide vraie soit sous forme iminoalcool et que les proportions des deux formes en présence peuvent varier avec la nature de Ar.

Nous avons pu effectivement constater que, pour un même radical Ar l'amide monosubstituée et l'amide

disubstituée ont des vitesses de saponification différentes et que c'est pour cette dernière que la vitesse de réaction est plus élevée.

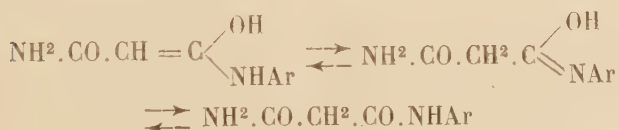
En ce qui regarde la variation de réactivité de ces amides suivant la nature de Ar, l'expérience nous a montré que cette réactivité décroît à mesure que Ar représente successivement un radical phényle, paratolyle, orthotolyle.

Or l'étude de certaines vitesses de réaction des amides maloniques (vitesse de réaction avec SnCl_4 , vitesse de saponification) de formules :



a par ailleurs montré que la vitesse de réaction diminue à mesure que Ar représente successivement le groupe phényle, orthotolyle, paratolyle (1).

Pour expliquer cette différence dans leur comportement chimique entre les acétanilides d'une part, et les amides maloniques d'autre part, suivant la constitution du radical Ar, on peut penser que, en solution, ces substances existent en réalité à l'état d'équilibre sous les trois formes :



La proportion de ces formes variant suivant la nature de Ar.

1. Mme Ramart, MM. Naik, Trivedi, Expériences inédites.

Nous avons tenté de mettre en évidence la présence de tels isomères dans le cas des amides de l'acide phénylacétique.

A cette fin nous avons préparé la N-diméthyl- et la N-phényl-méthyl-amide de l'acide phénylacétique.



Les résultats de l'analyse spectrale de ces substances sont en faveur de l'existence en solution d'un mélange d'isomères. Pourtant nous ne pouvons conclure avec certitude car nous ne sommes pas assez sûre de la pureté des produits étudiés : ces derniers, en effets, cristallisent assez mal ou pas du tout. (La N-méthyl-phényl-amide de l'acide phénylacétique est colorée en jaune même après distillation sous le vide de la pompe à huile).

La plupart des substances que nous avons préparées étaient connues : notre étude chimique s'est bornée à expérimenter les différentes méthodes de synthèse déjà proposées, et à choisir celles qui étaient susceptibles de nous fournir les substances cherchées à l'état optiquement pur et surtout à préparer à l'état aussi pur que possible les substances étudiées.

C'est ainsi que pour préparer les anilides



nous avons dû écarter la méthode qui consiste à traiter les amines par le chlorure d'acétyle. Nous avons en effet constaté que lorsqu'on emploie ce pro-

cédé il se forme, comme produit secondaire, une amino-cétone, substance très absorbante et qui, à l'état de trace, modifie l'absorption des amides. Nous avons préparé les acétanilides en utilisant l'action de l'anhydride acétique sur les amines.

Pour préparer les amides disubstituées



nous avons tout d'abord préparé l'amine secondaire $\text{Ar}.\text{NH}.\text{CH}^3$ en faisant agir le sulfate de méthyle sur l'amine ArNH^2 . La réaction est la suivante :



on sépare le sulfate mixte et l'on traite l'amine secondaire par l'anhydride acétique. Cette méthode nous a donné les substances cherchées à l'état pur,

* * *

L'exposé du présent travail comprendra les chapitres suivants :

- I. — Absorption dans l'ultraviolet, préparation des amines et de leurs sels.
- II. — Absorption dans l'ultraviolet des amides mono et disubstituées.
- III. — Vitesse de saponification des amides.
- IV. — Préparation, purification des amides.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne sous la direction de Mme Ramart-Lucas, Professeur.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profonde gratitude pour la grande bienveillance, les conseils éclairés et les encouragements qu'elle n'a cessé de me prodiguer.

Que M. F. Salmon-Legagneur, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Rennes, trouve ici l'expression de mes remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Je remercie aussi très vivement Mme Grumez, M. Grunfeld et tous mes camarades.

Partie expérimentale

I

ABSORPTION DES AMINES

Pour effectuer les mesures d'absorption nous nous sommes servis d'un spectrographe de Zeiss. Le solvant et la solution à étudier sont placés dans deux cuves de même longueur à fenêtre de quartz. Ces deux cuves sont adaptées sur un prisme de Huffner qui lui-même se trouve fixé sur le spectrographe. Un secteur tournant permet de réduire d'une quantité connue, l'intensité de la lumière qui pénètre dans la cuve contenant le solvant.

La source de rayonnement ultraviolet est constituée par une lampe à hydrogène système Challonge soient :

I_0 = l'intensité du rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ tombant sur la solution ;

I = l'intensité du rayonnement à la sortie de cette solution ;

ϵ = le « coefficient d'extinction moléculaire » ;

c = la concentration moléculaire de la solution exprimée en molécules grammes par litre ;

d = l'épaisseur de la solution en centimètres comptée dans le sens de propagation du rayonnement.

On a par définition :

$$I = I_0 10^{-\varepsilon cd}$$

d'où :

$$\varepsilon = \frac{1}{cd} \log \frac{I_0}{I}$$

Si α désigne l'angle d'ouverture du secteur tournant :

$$\frac{I_0}{I} = \frac{2\pi}{\alpha} \quad \text{d'où} \quad \varepsilon = \frac{1}{cd} \log \frac{2\pi}{\alpha}$$

Nous avons représenté les résultats de nos mesures par les courbes tracées en portant en abscisses les longueurs d'ondes et les fréquences, et en ordonnées le coefficient d'absorption ou son logarithme.

Les amines étudiées ont été les suivantes :

L'aniline, la diméthylaniline, la N-méthyl-ortho-toluidine, la N-méthyl-para-toluidine, l'amino-1-diméthyl-2,4-benzène. Nous avons mesuré l'absorption de ces substances en solution dans l'hexane et dans l'alcool à la concentration N/10 et N/100.

Toutes ces amines possèdent dans l'ultraviolet moyen trois bandes d'absorption principales A, B, C (voir fig. I), seules les deux premières bandes A et B possèdent un maximum d'absorption dans cette région, la troisième bande C se prolonge dans l'ultraviolet plus lointain.

Les bandes des solutions alcooliques se trouvent

Log ϵ

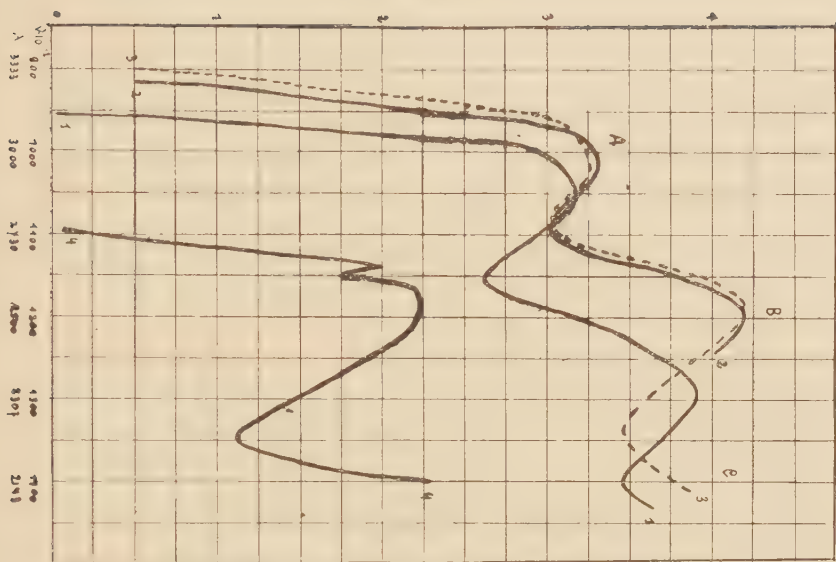


FIG. I.

Log ϵ

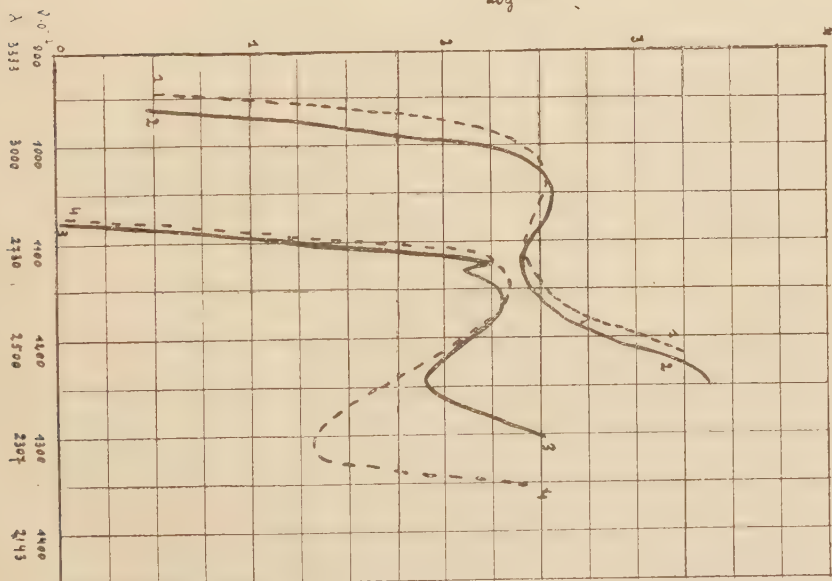


FIG. II.

légèrement déplacées vers le visible vis-à-vis de celles des solutions hexaniques.

La N-méthyl-ortho-toluidine est notablement plus transparente (intensité d'absorption plus faible, position des bandes plus loin du visible) que son isomère para. Ley a fait une remarque analogue (déterminations qualitatives) en ce qui regarde la N-diméthyl-ortho-toluidine ; cette amine est plus transparente que la N-diméthyl-para-toluidine.

Le remplacement des atomes d'hydrogène par des groupes méthyle sur la fonction amine provoque à la fois un déplacement des bandes vers le visible et une augmentation de l'intensité d'absorption ainsi qu'on peut le voir sur la figure I où se trouvent tracées les courbes de l'aniline (courbe 1) et de la diméthylaniline (courbe 2) dans l'hexane.

La transformation des bases en sels, entraîne une différence considérable dans la couleur de ces deux séries de corps.

Si l'on effectue les mesures d'absorption en milieu fortement acide (par exemple HCl aqueux N/2) le spectre du chlorhydrate est pratiquement identique au spectre du carbure ArH.

C'est ainsi que la bande d'absorption la plus proche du visible du chlorhydrate de diméthylaniline occupe la même position que celle du benzène ; il en est de même en ce qui concerne l'absorption de la N-méthyl-ortho-toluidine et de la N-méthyl-para-toluidine, la position de la bande la plus proche du visible du chlorhydrate de ces amines coïncide avec celle du

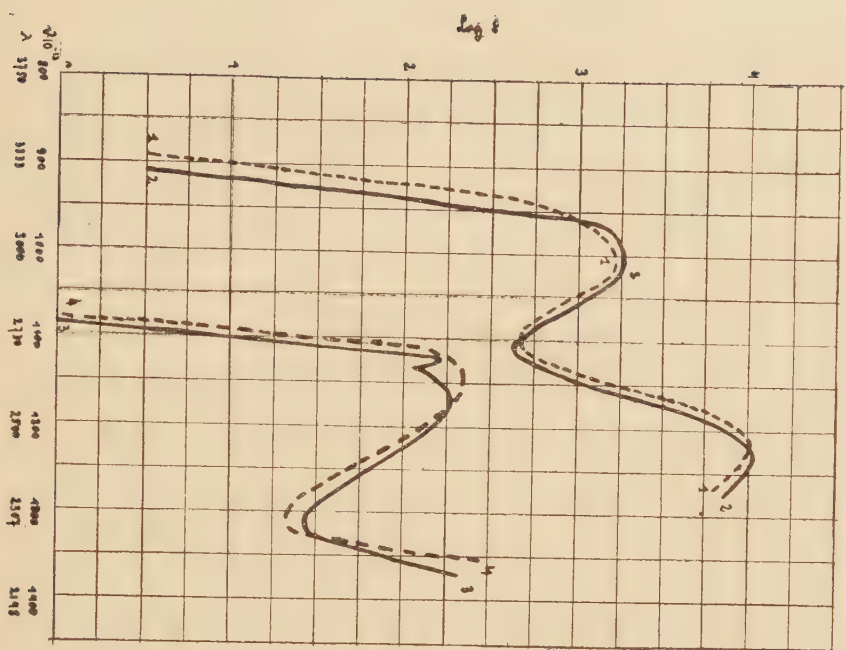


FIG. III.

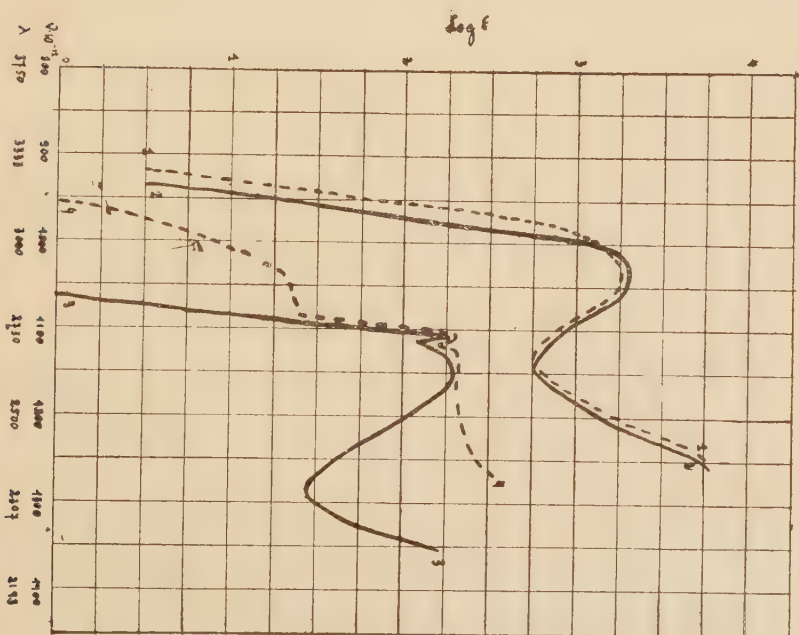
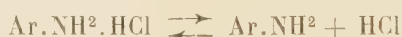


FIG. IV.

toluène : de même la première bande du chlorhydrate de l' amino-1-diméthyl-2,4-benzène est identique comme position et intensité d'absorption à la première bande du métaxylène.

Si l'on dissout un des chlorhydrates dans de l'alcool ou dans l'eau sans ajouter un excès d'acide, le sel étant en partie dissocié, le spectre obtenu correspond à celui d'un mélange contenant une forte proportion de base.



ainsi qu'en témoigne la courbe d'absorption de l' amino-1-diméthyl-2,4-benzène en solution alcoolique (fig. IV, courbe 4).

Nous donnons dans la figure I les courbes d'absorption de l'aniline en solution dans l'hexane (1), de la diméthylaniline, en solution dans l'hexane (2), dans l'alcool (3), en solution dans HCl N/2 aqueux (4). Dans la figure II les courbes de la N-méthyl-ortho-toluidine dans l'alcool (1), dans l'hexane (2), en solution HCl N/2 (3) de l'éthylbenzène (4). Dans la figure III les courbes de la N-méthyl-para-toluidine dans l'alcool (1), dans l'hexane (2), en solution HCl N/2 (3), de l'éthylbenzène (4). Enfin dans la figure IV sont tracées les courbes de l' amino-1-diméthyl-2,4-benzène dans l'alcool (1), dans l'hexane (2), la courbe du chlorhydrate dans HCl aqueux N/2 (3), la courbe du chlorhydrate en solution alcoolique (4).

Dans la figure V se trouvent tracées les courbes de la diméthylaniline (1), de la N-méthyl-o-toluidine (2), de la N-méthyl-p-toluidine (3), de l' amino-1-diméthyl-2,4-ben-

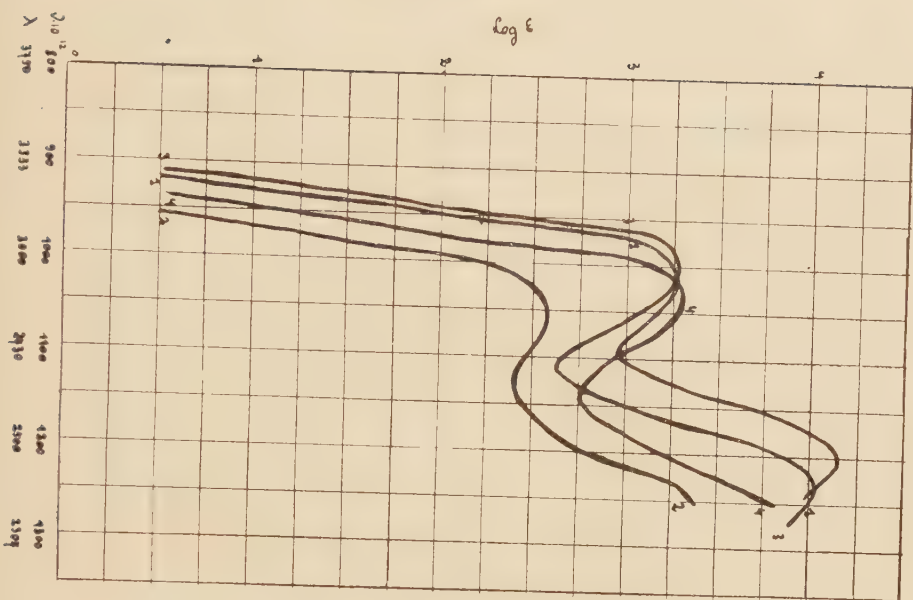


FIG. V.

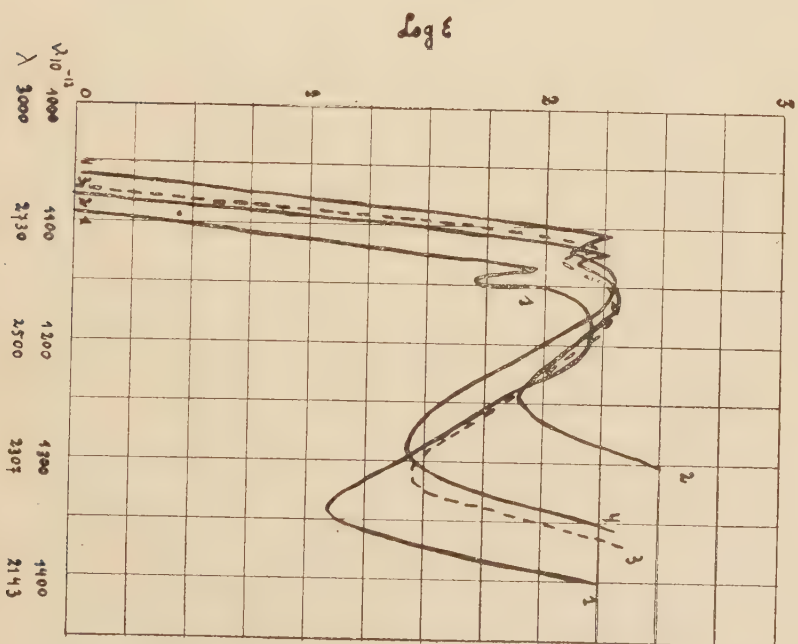


FIG. VI.

zène (4) en solution dans l'hexane et dans la figure VI les courbes des mêmes bases en solution dans HCl N°2.

Préparation et purification des amines.

Nous avons préparé, à l'état aussi pur que possible, les amines suivantes : la diméthylaniline, la N-méthyl-ortho-toluidine, la N-méthyl-para-toluidine, l'amino-1-diméthyl-2,4-benzène. Sauf en ce qui concerne la première de ces bases, toutes ces substances ont été obtenues à partir de produits cristallisés : dérivés acétylés pour les toluidines et chlorhydrate pour la xylydine.

DIMÉTHYLANILINE. P. E. 192°. — Le produit commercial a été purifié de la façon suivante : il a été mélangé avec du benzène anhydre dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, on a chauffé le tout au bain-marie et ajouté peu à peu de l'anhydride acétique. Dans ces conditions les bases primaires et secondaires qui pouvaient souiller la base tertiaire se sont trouvées engagées sous forme d'acétanilides. Le mélange fut ensuite entraîné à la vapeur d'eau. Le produit entraîné est décanté, lavé avec une solution de carbonate de sodium. La solution benzénique est ensuite séchée sur du sulfate de sodium anhydre et après filtration le benzène est chassé par distillation et l'amine soigneusement rectifiée. C'est sur le produit fraîchement distillé que les mesures d'absorption ont été faites.

N-MÉTHYL-ORTHO-TOLUIDINE. — Bien des méthodes ont

été proposées pour préparer cette substance. On peut par exemple l'obtenir soit en chauffant dans l'autoclave un mélange d'orthotoluidine et d'alcool méthylique (1), soit en chauffant le bromhydrate d'orthotoluidine avec de l'alcool méthylique en tubes scellés à 145-150°(2), ou bien encore en chauffant le sel de sodium de l'acétamide correspondant à l'orthotoluidine avec l'iode de méthyle (3).

Toutes ces méthodes donnent en réalité un mélange d'orthotoluidines de différents degrés de méthylation. On peut séparer l'amine secondaire en la transformant en nitrosamine par l'acide nitreux naissant, mais on risque au cours de cette réaction de provoquer la formation de produits secondaires absorbants et difficiles à séparer par la suite.

Finalement cette amine a été obtenue par hydrolyse de son dérivé acétylé préalablement purifié jusqu'à constance optique (la préparation de cette substance sera décrite page 44). Cette hydrolyse a été effectuée par NaOH et par HCl.

Saponification par NaOH. — On mélange dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, 1 molécule d'amide et 1,5 molécule de NaOH très concentrée, on ajoute un peu d'alcool et on chauffe le tout environ un jour au bain-marie. On distille ensuite l'alcool dans un ballon contenant de l'acide chlorhydrique. On épuise le résidu de la distillation avec de l'éther puis on traite

1. Monnet, Reverdin, Nœlting, *B.* 11, p. 2278.

2. Reinhardt, Staedel, *Ber.*, 16, p. 29.

3. Wedekind, Oberheide, *B.*, 37, p. 3897.

la solution étherée par une solution d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide. On décante, on ajoute la partie aqueuse à l'alcool chlorhydrique, on chasse l'alcool et une partie de l'eau par distillation. La solution aqueuse est ensuite saturée avec de la soude, puis le mélange est agité avec de l'éther, on sèche la solution étherée sur du sulfate de sodium, on filtre, on chasse l'éther et le résidu est ensuite soigneusement rectifié. (Le liquide obtenu bout de 124 à 131° sous 13 mm.). Les rendements sont médiocres.

Hydrolyse par HCl. — On chauffe à reflux pendant 10 heures un mélange de 10 gr. d'amide et de 50 gr. d'acide chlorhydrique. L'acide acétique formé est chassé et le résidu est ensuite traité par un excès de soude en présence d'éther.

La solution étherée est séchée sur du sulfate de sodium. Après avoir filtré cette solution étherée, en avoir chassé l'éther, la base est rectifiée P. E. 124°-130° sous 13 mm. Le rendement est d'environ 50 %.

N-MÉTHYL-PARA-TOLUIDINE. — Cette base a été obtenue exactement comme son isomère ortho. Les rendements obtenus par saponification du dérivé acétylé sont également très médiocres.

AMINO-1-DIMÉTHYL-2,4-BENZÈNE. — Plusieurs méthodes de préparation de cette substance ont été décrites. Hofmann, puis Limpach l'ont obtenue en chauffant à 300° sous pression le chlorhydrate de toluidine avec de l'alcool méthylique (1).

1. Hofmann, *Ber.* 9, p. 1295 (1876); Limpach, *Ber.*, 21, p. 641 (1888)

On l'a également obtenue par réduction du dérivé nitré correspondant avec le fer et l'acide acétique (1) ou encore le zinc et l'acide chlorhydrique (2). Enfin, on l'a encore préparée en chauffant le métaxylénol asymétrique avec le bromure de zinc ammoniacal en présence de bromure d'ammonium (3), etc...

Nous avons préparé cette amine en réduisant le dérivé nitré correspondant par de l'hydrogène en présence d'oxyde de platine.

Le nitroxylène (15 gr.) a été dissout dans un peu d'alcool contenant de l'oxyde de platine. On a ensuite fait passer en agitant un courant d'hydrogène. Quand l'hydrogène cesse d'être absorbé on sépare par filtration le catalyseur, on sèche la solution alcoolique avec du carbonate de potassium sec, on filtre et on distille le filtrat en recueillant la portion qui passe de 106° à 108° sous 17 mm. La base obtenue est légèrement jaunâtre; pour la purifier nous l'avons transformée en chlorhydrate. Ce sel a été obtenu de la façon suivante : on dissout la base dans de l'éther anhydre et l'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec. Le chlorhydrate précipite, on l'essore, on redissout ensuite le sel dans le minimum d'alcool absolu et l'on ajoute de l'éther anhydre; le chlorhydrate est insoluble il précipite à l'état cristallisé, on l'essore (rendement 65 %). Pour régénérer la base à partir de ce sel on le dissout dans la plus faible quantité d'eau possi-

1. Beilstein, Deumelandt A. 144, 274 (1867).

2. Bei....Deu..., Tawildarow Z. 1870, p. 418.

3. Müller, B. 20, p. 1041.

ble et l'on sature la solution par de la soude. On épuise avec de l'éther, on sèche la solution étherée sur du sulfate de sodium, on filtre et l'éther est ensuite chassé. La base ainsi obtenue est incolore et passe régulièrement à 103° sous 15 millimètres.

II

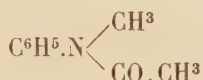
ABSORPTION DES ANILIDES

Les mesures d'absorption de ces substances ont été faites avec des solutions alcooliques et hexaniques à la concentration de N/10, N/100, N/1000.

Les amides étudiées ont été les suivantes :

l'acétanilide : $\text{C}^6\text{H}^5.\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}^3$,

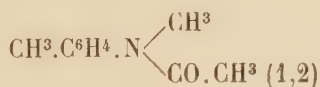
la N-méthyl-acétanilide :



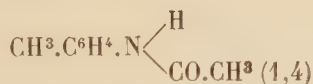
la N-o-tolyl-acétamide :



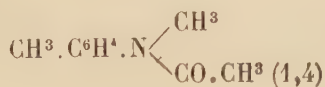
la N-(o-tolyl-méthyl)-acétamide :



la N-p-tolyl-acétamide :



la N-(p-tolyl-méthyl)-acétamide :



Parmi ces substances, à notre connaissance, seule l'absorption de l'acétanilide avait été étudiée.

Nous donnons (fig. VII) les courbes d'absorption de l'acétanilide (1), de la N-méthyl-acétanilide (2) dans l'alcool et, à titre de comparaison, la courbe d'absorption de l'aniline en solution alcoolique (3).

Dans la figure VIII se trouvent tracées les courbes d'absorption des solutions alcooliques de N-o-tolyl-acétamide (1), de la N-(o-tolyl-méthyl)-acétamide (2), de l'orthotoluidine dans l'alcool (3) et de l'éthylbenzène (4).

La figure IX contient les courbes d'absorption des solutions alcooliques de N-p-tolyl-acétamide (1), de la N-(p-tolyl-méthyl)-acétamide (2), de la paratoluidine dans l'alcool (4) et de l'éthylbenzène (5).

Les spectres d'absorption de toutes ces amides sont formés dans l'ultraviolet moyen de deux bandes principales A et B (voir fig. VII). La bande A la plus proche du visible est relativement étroite et se trouve dans certains cas à peine indiquée (sauf pour la N-(o-tolyl-méthyl)-acétamide).

On peut constater une différence importante pour un même radical aromatique entre le spectre de l'amide monosubstituée et celui de l'amide disubstituée pour les trois séries d'amides étudiées. Non seulement la position des bandes, mais encore leurs formes sont différentes.

L'introduction d'un groupe CH_3 sur l'atome d'azote ne paraît pas devoir justifier un changement aussi important d'absorption entre l'amide monosubstituée et l'amide disubstituée et seule la présence dans la

Log E

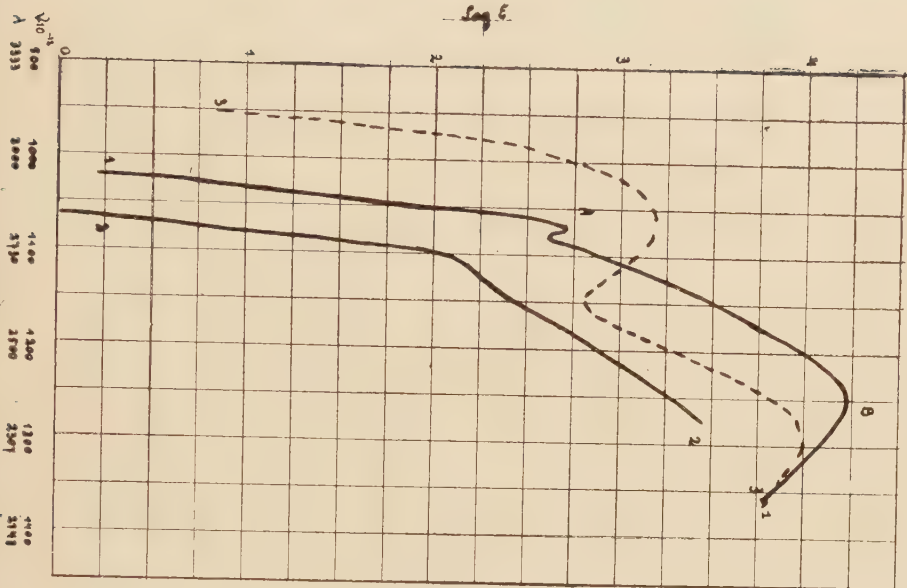


FIG. VII.

3 log

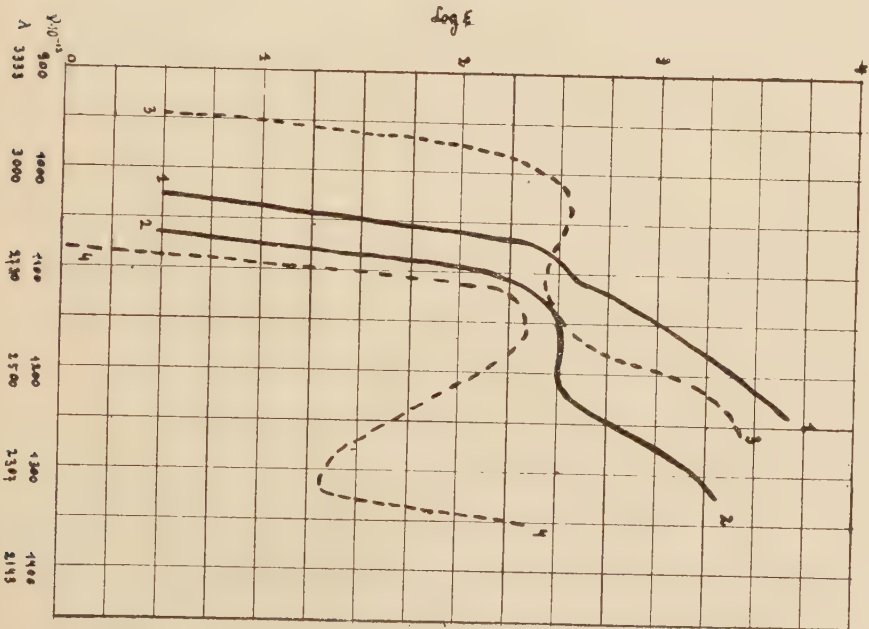


FIG. VIII.

solution de la première de ces amides d'une substance ayant une autre structure que celle de l'amide vraie peut expliquer ce changement de couleur (voir la partie théorique).

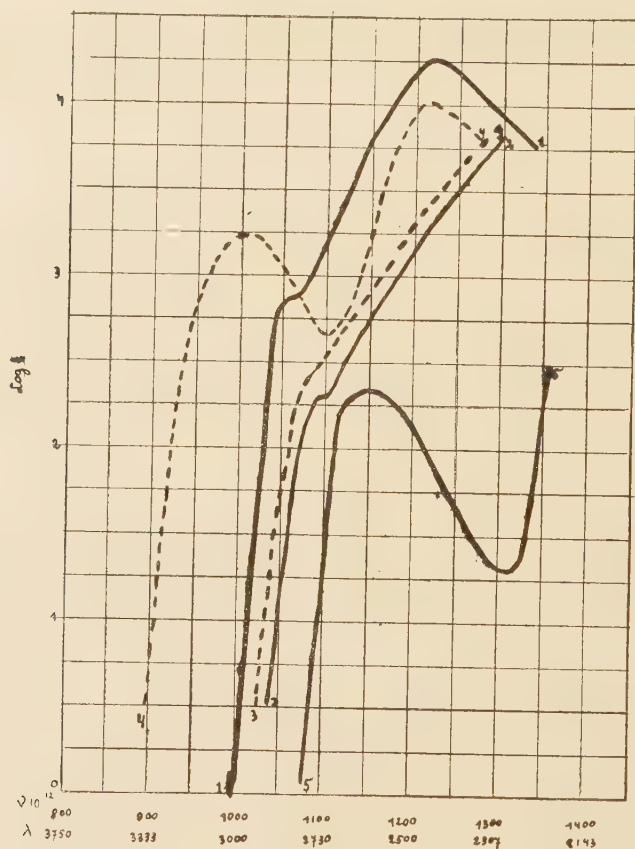


FIG. IX.

D'autre part, l'introduction d'un groupe COCH_3 sur la fonction amine change complètement l'absorption de la base. Ce changement de couleur est particulièrement important entre l'amine secondaire et l'amide

correspondante pour laquelle l'isomérisation en iminoalcool ne peut se faire.

Si par exemple l'on compare la courbe de la N-méthyl-ortho-toluidine (fig. VIII, courbe 3) à celle de son dérivé acétylé (courbe 2), la courbe de la N-méthylpara-toluidine à celle de la N-(p-tolyl-méthyl)-acétamide (fig. IX, courbes 4 et 2) on constate que les bandes d'absorption de l'amide se trouvent plus loin du visible et ont une intensité d'absorption plus faible que l'amine correspondante.

Sans toutefois être aussi net, ce phénomène est à rapprocher de celui que l'on observe quand on passe d'une aniline à l'un de ses sels, ou d'un phénol à son éther-sel.

Nous devons donc admettre que le spectre d'absorption des amines monosubstituées correspond à celui d'un mélange des deux formes amide vraie et iminoalcool sans que nous puissions déterminer les proportions respectives des deux isomères puisque nous ne connaissons pas la couleur de l'imino-alcool.

Connaissant l'absorption de la forme amide vraie (réserve faite pour la possibilité d'existence d'une troisième forme) nous avons tenté de réaliser la synthèse et de mesurer l'absorption d'une molécule possédant le groupe $C^6H^5.N = C <$ (voir pour la préparation de ce produit page 46). Pour cela nous avons préparé la phénylcétimine de l'acétone (fig. X, courbe 1) et nous en avons mesuré l'absorption. Ce produit, d'après les résultats obtenus se révèle comme très absorbant. Bien qu'il possède les propriétés décrites par les auteurs qui

l'avaient déjà préparé, nous faisons des réserves en ce qui concerne sa pureté, car il semble s'altérer avec une grande facilité.

Enfin, nous avons tenté de déceler pour certaines

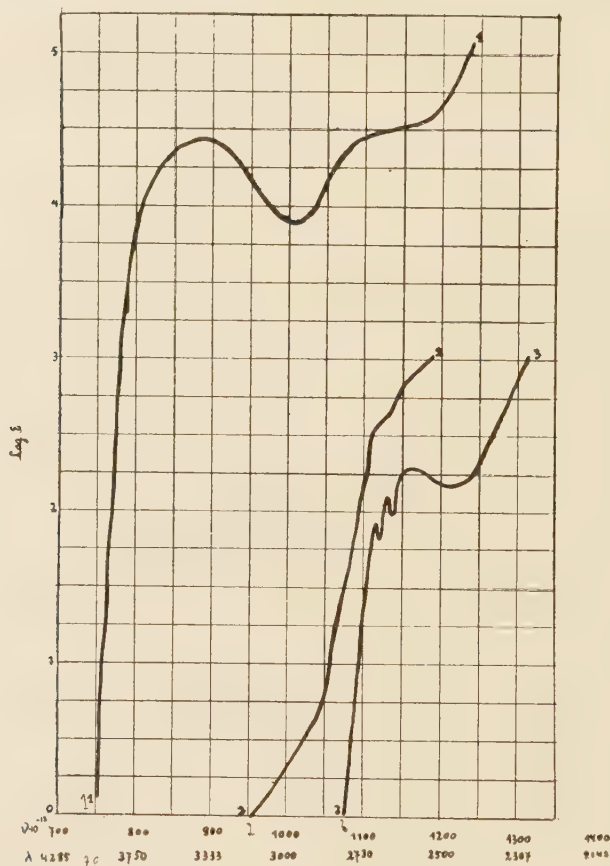
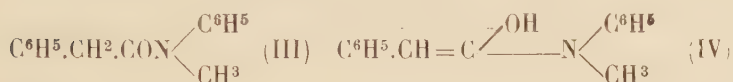


FIG. X.

amides la présence d'une troisième forme qui serait celle d'un amino-alcool éthylénique.

A cet effet, nous avons préparé deux phénylacétamides N disubstitués : la N-diméthylamide de l'acide

phénylacétique (I) (fig. X, courbe 2) et la N-méthyl-phényl-amide de l'acide phénylacétique (III) (fig. X, courbe 3).



Ces substances ne peuvent pas avoir la constitution d'un imino-alcool mais rien ne s'oppose à ce qu'elles puissent exister sous les deux formes tautomères II et IV.

Les résultats obtenus ne sont pas assez nets pour que nous puissions, d'après les mesures effectuées, élucider cette question. Nous insistons d'autre part sur le fait que ces amides cristallisent mal ou pas du tout et que par suite nous ne pouvons pas garantir leur pureté.

III

VITESSES DE SAPONIFICATION DES AMIDES

Nous avons effectué ces mesures dans tous les cas de la façon suivante :

Nous avons préparé des solutions d'amides contenant 0,01 molécule-gramme d'amide dans 100 cmc. de potasse alcoolique à 0,15 N environ.

Le titre exact de la potasse contenue dans le mélange fut déterminé en neutralisant au moyen de SO^4H^2 N/10, 5 cmc. de la solution ainsi préparée en présence de phénolphthaléine.

D'autre part, des ampoules scellées, contenant chacune 5 cmc. du mélange furent chauffées à 100° (au bain-marie). Au bout d'un temps déterminé une ampoule était prélevée, et, après refroidissement, on dosait l'excès de potasse par SO^4H^2 N/10. Connaissant le titre en potasse contenu dans le mélange au temps zéro, on pouvait connaître la quantité d'amide saponifiée en un temps déterminé.

Nous avons observé qu'une faible variation dans la concentration en potasse produit des différences très notables dans les vitesses de saponification des amides. Nous avons alors pris soin d'utiliser une même

solution de potasse pour effectuer toutes les déterminations.

Nous avons mesuré les vitesses de saponification de l'acétanilide, de N-o-tolyl-acétamide, de N-p-tolyl-acétamide, de la N-méthyl-acétanilide et de la N-(p-tolyl-méthyl)-acétamide. En ce qui regarde la saponification de la N-(o-tolyl-méthyl)-acétamide, la vitesse de la réaction est très faible dans les conditions d'expérience, et nous n'avons pas pu en poursuivre l'étude.

Les tableaux suivants contiennent les résultats obtenus :

Dans la colonne I sont consignées les durées de chauffage en heures, dans la colonne II les volumes (en cmc.) d'acide sulfurique déci-normale nécessaires pour neutraliser les 5 cmc. de solution que contient chaque ampoule. Enfin dans la colonne III sont indiquées les proportions % d'amides saponifiées.

ACÉTANILIDE P. F. 112°

(1 gr. 35 d'amide dans 100 cm³ de solution)

I	0	1	4	13	30	40
II	5,55	5,35	4,95	3,80	3,00	2,45
III	0	4	12	35	51	62

N-O-TOLYL-ACÉTAMIDE P. F. 107°

(1 gr. 49 d'amide dans 100 cm³ de solution)

I	0	4	13	30	40
II	5,55	5,20	4,60	3,75	3,40
III	0	7	19	36	43

N-P-TOLYL-ACÉTAMIDE P. F. 146°

(1 gr. 49 d'amide dans 100 cm³ de solution)

I	0	1	4	13	30	40
II	5,55	5,40	5,10	4,25	3,30	3,00
III	0	3	9	26	45	51

N-MÉTHYL-ACÉTANILIDE P.F. 101°

(1 gr. 49 d'amide dans 100 cm³ de solution)

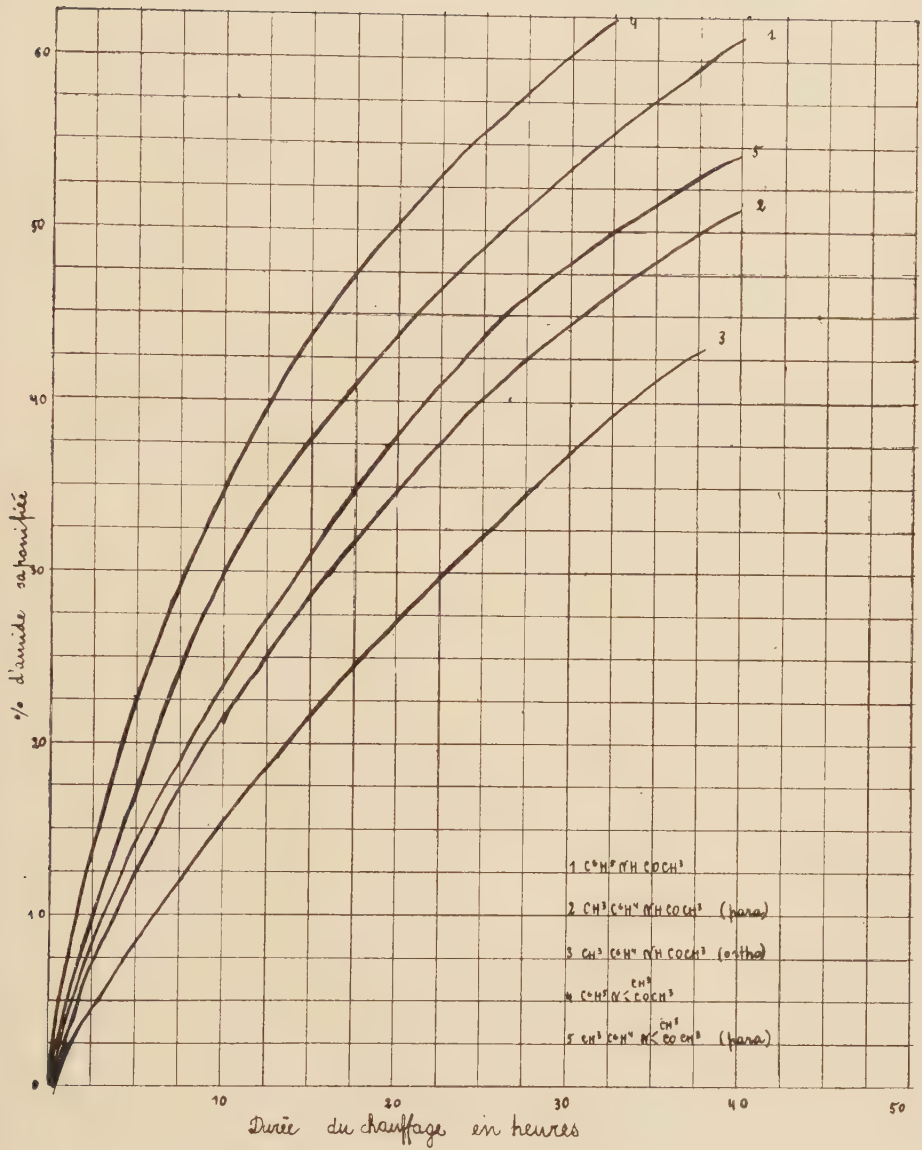
I	0	1	2	4	6	9	13	20	30	40
II	5,55	5,40	5,25	4,60	4,40	3,95	3,65	3,05	2,55	2,20
III	0	3	6	19	23	32	38	50	60	67

N-(P-TOLYL-MÉTHYL)-ACÉTAMIDE P. F. 78°

(1 gr. 63 d'amide dans 100 cm³ de solution)

I	0	1	4	13	30	40	50
II	5,55	5,25	5,00	4,20	3,15	2,85	2,70
III	0	6	11	27	48	54	57

Le graphique suivant résume les résultats ci-dessus donnés. Les courbes sont tracées en portant en ordonnée la proportion % d'amide saponifiée et en abscisse la durée de chauffage en heures : acétanilide (courbe 1), N-p-tolyl-acétamide (courbe 2), N-o-tolyl-acétamide (courbe 3), N-méthyl-acétanilide (courbe 4), N (p-tolyl-méthyl)-acétamide (courbe 5).



Si l'on compare la vitesse de saponification des amides dans chacune de ces séries, on observe que la vitesse diminue quand on passe de l'acétanilide à la N-p-tolyl-acétamide et de cette dernière à la N-o-tolyl-acétamide.

D'autre part on peut également constater qu'en ce qui concerne l'acétanilide et la N-p-tolyl-acétamide, l'amide monosubstituée se saponifie plus lentement que l'amide disubstituée qui lui correspond. Mais c'est le phénomène inverse que l'on constate, pour la N-o-tolyl-acétamide, la N-(o-tolyl-méthyl)-acétamide se saponifie si lentement dans les conditions d'expérience qu'il n'a pas été possible d'effectuer de mesure.

IV

PRÉPARATION ET PURIFICATION DES AMIDES

Toutes les amides dont nous avons étudié l'absorption étaient connues et avaient déjà été préparées par différentes méthodes.

Nous les avons obtenues en chauffant les amines correspondantes avec de l'anhydride acétique.

Nous avons dû écarter la méthode qui consiste à traiter les amines par le chlorure d'acétyle.

L'analyse spectrale des acétanilides ainsi obtenues a en effet révélé qu'elles étaient souillées par une substance très absorbante que nous supposons être (d'après la forme et la position des bandes qu'elle communique à la solution de l'anilide) un dérivé cétonique : une aminocétone. Cette réaction secondaire est analogue à celle que l'on observe lorsque l'on traite un phénol par un chlorure d'acide.

AMIDES MONOSUBSTITUÉES Ar.NH.CO.CH_3 . — De façon générale nous avons effectué la préparation de ces amides de la façon suivante :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant l'aniline soigneusement rectifiée a été mise en solution

dans du benzène anhydre. Puis dans ce mélange on a introduit peu à peu l'anhydride acétique pur (une molécule un quart par molécule d'amine) le tout a été chauffé au bain-marie pendant environ deux heures. Par refroidissement les cristaux d'amide se déposent. On les essore et on les purifie par des cristallisations répétées dans du benzène. Le rendement en produit pur est presque théorique.

Nous avons ainsi préparé l'acétanilide (P. F. 112°) et les o-tolyl- et p-tolyl-acétamides (P. F. respectifs 107° et 146°).



Comme les amides monosubstituées les amides disubstituées que nous avons préparées étaient connues et plusieurs méthodes de synthèse avaient déjà été proposées.

Nous avons tout d'abord expérimenté la méthode qui consiste à faire agir l'iodure de méthyle sur l'amide monosubstituée, sodée au moyen de l'amidure de sodium. L'opération a été conduite dans le cas de la N-o-tolyl-acétamide de la façon suivante :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant on introduit du xylène anhydre et 1,1 molécule d'amidure de sodium finement pulvérisé; puis on ajoute une molécule d'amide en solution dans le xylène. On chauffe, il se dégage de l'ammoniac en même temps qu'il se fait un précipité de dérivé sodé. Quand le dégagement d'ammoniac a cessé, on introduit peu à

peu un léger excès d'iodure de méthyle et l'on chauffe le tout pendant quelques heures au bain-marie. On traite ensuite le produit de la réaction par de l'eau, on décante, on lave la solution xylénique avec de l'hypo-sulfite de sodium puis avec de l'eau. On sèche la solution xylénique avec du sulfate de sodium anhydre, on filtre, on chasse le xylène.

Le résidu est rectifié, il distille presque entièrement à 130°-135°. Refroidi par un mélange de glace et de sel le produit se prend en masse. Les cristaux sont ensuite dissouts dans très peu d'éther, on ajoute de l'éther de pétrole et le produit précipite à l'état cristallin. Le rendement en produit brut est de 65 %.

Comme il nous était nécessaire d'avoir une quantité assez importante de ces amides disubstituées afin d'obtenir par saponification les bases secondaires correspondantes, nous nous sommes adressée à une autre méthode de synthèse.

Nous avons tout d'abord préparé les bases secondaires par action du sulfate de méthyle (1 molécule) sur la base primaire (2 molécules) en solution dans de l'éther anhydre (1).



Le sulfate de méthyle et d'arylamine primaire est insoluble dans l'éther alors que la base secondaire reste en solution. On essore, on chasse l'éther de la solution. Le résidu est constitué par la base secondaire et un peu de base tertiaire.

1. Ullmann, A., 327, p. 108.

Sans tenter d'isoler la base secondaire nous l'avons transformée en son dérivé acétylé. Pour cela on a ajouté dans le mélange du benzène anhydre puis on a versé peu à peu de l'anhydride acétique (1,2 molécule par molécule de base). On chauffe quelque temps au bain-marie. Le benzène et l'acide acétique sont ensuite chassés par distillation et le résidu est soigneusement rectifié. Il passe d'abord à la distillation la base tertiaire, puis l'amide. Cette amide est purifiée par des cristallisations répétées dans de l'éther de pétrole. Les rendements en produits bruts sont de 65 % environ ; en produits purs ils sont médiocres. La N-(p-tolyl-méthyl)-acétamide a été purifiée en la faisant cristalliser successivement dans de l'éther de pétrole et dans de l'alcool aqueux.

Préparation de la PHÉNYLCÉTIMINE DE L'ACÉTONE. — Pour préparer ce corps nous avons suivi la méthode de Knoevenagel (1) :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant nous avons mélangé l'aniline (1 molécule), et l'acétone (1/2 molécule) fraîchement distillées, et nous avons ajouté 1 gr. d'iode. Le mélange a été chauffé pendant 40 heures. Après refroidissement le produit dissout dans l'éther a été lavé successivement à l'hyposulfite de sodium et à l'eau. La solution séchée sur le sulfate de sodium a été distillée. Après départ du solvant le résidu a été rectifié sous pression réduite. Nous avons recueilli la fraction 143°-144° (19 mm.).

1. Knoevenagel B , 54, p. 1724 (1921).

CONCLUSIONS

Nous avons préparé à l'état aussi pur que possible un certain nombre d'amines primaires, secondaires et tertiaires de la série benzénique : aniline, diméthylaniline, N-méthyl-ortho-toluidine, N-méthyl-para-toluidine, amino-1-diméthyl-2,4-benzène (1,2,4 xylydine), ainsi que leurs chlorhydrates.

A l'exception de l'aniline, aucune détermination quantitative d'absorption n'avait encore été effectuée, à notre connaissance, sur ces substances.

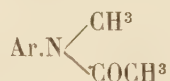
Nous avons pu observer que le groupe amine, sous forme de base, et le radical aromatique exercent une forte influence mutuelle. Par rapport aux bandes d'absorption des carbures dont dérivent les amines, les bandes de ces dernières se trouvent beaucoup plus près du visible et possèdent une intensité d'absorption plus élevée.

D'autre part, et ce phénomène est particulièrement intéressant, lorsque ces amines sont engagées sous forme des chlorhydrates, la position de leurs bandes est sensiblement la même que celle du carbure correspondant.

Ces déterminations nous ont permis de soumettre au contrôle expérimental l'énoncé de Mme Ramart

concernant les relations entre la stabilité relative de certains isomères et la position de leurs bandes d'absorption et de constater que la règle proposée est vérifiée en ce qui regarde la transformation des arylamines substituées à l'azote en arylamines substituées sur le noyau.

Enfin, nous avons préparé à l'état très pur quelques acétylarylamines Ar.NH.COCH^3 et méthylacétylarylamines



et nous en avons mesuré l'absorption.

Nous avons constaté que ces deux séries de composés ont une telle différence de couleur (forme et position des bandes) que l'on doit admettre que les amides monosubstituées existent en solution à l'état d'équilibre sous les deux formes : amide $\rightleftharpoons$ iminoalcool.

Nous avons d'autre part mesuré les vitesses de saponification de ces amides et nous avons constaté que cette vitesse diminue à mesure que l'on passe de l'anilide à la para-tolyl-acétamide et à l'ortho-tolyl-acétamide

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

Séparation des isotopes

Vu et approuvé :

Paris, le 1^{er} juin 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

le Recteur de l'Académie de Paris.

Pour le Recteur,
l'Inspecteur de l'Académie,

J. PERRON.

